

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) Japanisches Patentamt (JP)

(12) Offenlegungsschrift (A)

(11) Veröffentlichungsnummer

TOKKAI HEI 7-11074

(43) Offenlegungstag: 01.13.1995 (7. Jahr des HEISEI-Kaisers)

Int.Cl. <sup>6</sup>	ID-Zeichen	FI
C 08 L 23/10	KEQ	
C 08 K 5/12		
C 08 L 23/16	LCY	

Prüfungsantrag: nicht gestellt; Anzahl der Patentansprüche: 1 FD (7 Seiten) [Original in Japanisch]

(21) Anmeldenummer:  
TOKUGAN HEI 5-180673  
(22) Anmeldedatum: 24.06.1993  
(5. Jahr des HEISEI-Kaisers)

(71) Anmelder: 000191250  
SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA  
(NEW JAPAN CHEM. CO LTD)  
KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU  
MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI  
(72) Erfinder: SAKURAI, KEISUKE  
KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU  
MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI  
SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA  
(72) Erfinder: TAKATSU, RYUICHI  
KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU  
MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI  
SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA  
(72) Erfinder: NOBE, TOMIO  
KIOTO-FU KIOTO-SHI FUSHIMI-KU  
MAKISHIMA YAGURA-CHO 13 BANCHI  
SHIN NIHON RIKAGAKU KABUSHIKI GAISYA

(54) [Bezeichnung der Erfindung]  
Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis

(57) [Zusammenfassung]

[Aufgabenstellung] Ziel dieser Erfindung ist die Bereitstellung von Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, die eine verbesserte Fluidität und Verarbeitbarkeit sowie eine hohe Stoßfestigkeit (Kälteresistenz) und Elastizität bei Kälte aufweisen.

[Lösungsansatz] Zu dem Harz auf Polypropylenbasis und/oder thermoplastischem Elastomer auf Polyolefinbasis werden cycloaliphatische Dicarbonsäureesterverbindungen beige-

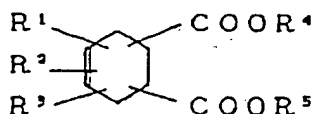
[Patentansprüche]

[Anspruch 1]

Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehr als zwei Vertreter der cycloaliphatischen Dicarbonsäureesterverbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (1) bzw. (2) dargestellt werden können, zu dem Harz auf Polypropylenbasis und/oder dem thermoplasti-

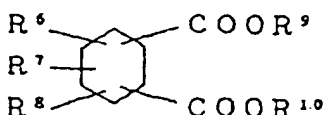
schen Elastomer auf Polyolefinbasis beige-

[chem. 1]



[In der Formel: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sowie R<sup>3</sup> können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom(en), geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen oder Endomethylengruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen dar. R<sup>4</sup> sowie R<sup>5</sup> können identisch bzw. verschieden sein und stellen geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen oder geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen dar.]

[chem. 2]



[In der Formel: R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> sowie R<sup>8</sup> können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom(en),

geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen oder Endomethylengruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen dar.  $R^9$  sowie  $R^{10}$  können identisch bzw. verschieden sein und stellen geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen oder geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen dar.]

#### [Nähere Erläuterung der Erfindung]

[0001]

[Industrieller Anwendungsbereich]

Es handelt sich bei dieser Erfindung um Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, die sich als Formmassen eignen.

[0002]

Harze auf Polypropylenbasis, thermoplastische Elastomere auf Polyolefinbasis und ihre Mischungen sind als hochwertige Formmassen für verschiedene Anwendungen, wie z.B. Formartikel, die durch Spritzgießverfahren hergestellt werden, wie z.B. Folien, flache Game (flat yam), Fasern, Hohlkörper und Formartikel, die durch Strangpressen hergestellt werden, bekannt.

[0003]

Die Harze auf Polypropylenbasis haben bei niedriger Temperatur nur eine geringe Stoßfestigkeit und Elastizität. Ihre Einsatzmöglichkeiten in kälteren Regionen sind deshalb sehr eingeschränkt. Da die Harze auf Polypropylenbasis nur eine geringe Fluidität aufweisen, verschlechtert sich ihre Formbarkeit, wenn Zusatzmittel, wie z.B. Flammverzögerungsmittel, Calciumcarbonat sowie Glasfasern, bei der Verarbeitung beigemengt werden.

[0004]

Die thermoplastischen Elastomere auf Polyolefinbasis haben eine hohe Stoßfestigkeit und Elastizität. Sie weisen jedoch die Eigenschaften, welche die Elastomere auf Polyvinylchloridharzbasis bzw. Harze auf weicher Vinylchloridbasis aufweisen, nicht auf, sodass sie als Material für Autoteile (außen bzw. innen), Teile für Eisenbahnwagons, elektrische Leitungen, Elektrogeräte, Baumaterialien sowie Schläuche nicht ausreichend geeignet sind. Es sind zwar einige Verbesserungsmöglichkeiten in Sicht, jedoch wurden dafür bisher keine konkreten Verfahren entwickelt.

[0005]

[Aufgabenstellung der Erfindung]

Ziel dieser Erfindung ist die Bereitstellung einer Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis, die eine verbesserte Fluidität und Verarbeitbarkeit sowie eine hohe Stoßfestigkeit (Kälteresistenz) und Elastizität bei Kälte aufweist.

[0006]

[Lösungsansatz der Erfindung]

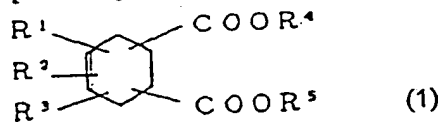
Durch intensive Forschungen stellten die Erfinder fest, dass bei einer Beimengung von Esterverbindungen mit bestimmter Struktur zu dem Harz auf Polypropylenbasis und/oder dem thermoplastischen Elastomer auf Polyolefinbasis, die erwünschten Ergebnisse erzielt werden können. Durch die gewonnenen Erkenntnisse wurde die Erfindung fertiggestellt.

[0007]

Es handelt sich bei dieser Erfindung um Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, die dadurch gekennzeichnet wird, dass ein oder mehr als zwei Vertreter der cycloaliphatischen Dicarbonsäureesterverbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (1) bzw. (2) dargestellt werden können, (im folgenden Ester gemäß dieser Erfindung genannt) zu dem Harz auf Polypropylenbasis und/oder thermoplastischem Elastomer auf Polyolefinbasis (im folgenden Harzkomponenten gemäß dieser Erfindung genannt) beigemengt werden.

[0008]

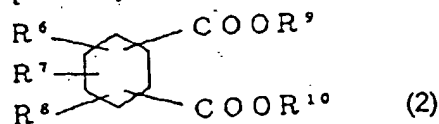
[chem. 3]



[In der Formel:  $R^1$ ,  $R^2$  sowie  $R^3$  können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom(en), geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen oder Endomethylengruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen dar.  $R^4$  sowie  $R^5$  können identisch bzw. verschieden sein und stellen geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen oder geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen dar.]

[0009]

[chem. 4]



[In der Formel:  $R^6$ ,  $R^7$  sowie  $R^8$  können identisch bzw. verschieden sein und stellen Wasserstoffatome, geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatom(en), geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen oder Endomethylengruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen dar.  $R^9$  sowie  $R^{10}$  können identisch bzw. verschieden sein und stellen geradkettige bzw. verzweigte Alkylgruppen oder geradkettige bzw. verzweigte Alkenylgruppen mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen dar.]

**[0010]**

Die anzuwendenden Herstellungsverfahren der Ester gemäß dieser Erfindung können aus den herkömmlichen Herstellungsverfahren beliebig ausgewählt werden, und es gibt dabei keine besondere Einschränkung. Als Beispiel der gängigen Herstellungsverfahren hierbei kann ein Veresterungsverfahren, bei der eine geeignete Dicarbonsäure bzw. ihr Anhydrid und geeigneter aliphatischer Alkohol ohne Katalysator bzw. unter Anwesenheit eines Katalysators (von Katalysatoren) in Reaktion gebracht werden, wobei das entstehende Wasser stetig entfernt wird, genannt werden.

**[0011]**

Die Ester, die mit der allgemeinen chemischen Formel (1) dargestellt werden, können durch Veresterung von geeigneten ungesättigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride und der geeigneten aliphatischen Alkohole nach den gängigen Verfahren sehr einfach hergestellt werden.

**[0012]**

Als Beispiele der geeigneten ungesättigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride können Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäure, Dimethylbutenyltetrahydrophthalsäure, Nadicsäure, Methylnadicsäure, Methylhimic bzw. ihre Anhydride sowie ihre Isomere [inkl. geometrische Isomere und Konstitutionsisomere (Strukturisomere)], Säureanhydride, die durch eine Reaktion zwischen Decatrienverbindungen (z.B. Amerosin sowie  $\alpha$ -Terpinen) und Maleinsäureanhydrid hergestellt werden, bzw. ihren freien Carbonsäuren genannt werden.

**[0013]**

Die Ester, die mit der allgemeinen chemischen Formel (2) dargestellt werden, können durch Veresterung von geeigneten gesättigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren bzw. ihrer Säureanhydride und von geeigneten aliphatischen Alkoholen nach den gängigen Verfahren sehr einfach hergestellt werden. Sie können auch durch Hydrierung der Verbindungen, die mit der allgemeinen chemischen Formel (1) dargestellt werden können, hergestellt werden.

**[0014]**

Als Beispiele der geeigneten gesättigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren bzw. ihrer Säureanhydride können Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Nadicsäurehydrid, Methylnadicsäurehydrid, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure bzw. ihre Anhydride sowie ihre Isomere (inkl. geometrische Isomere) genannt werden.

**[0015]**

Als Alkoholkomponente der oben genannten Ester gemäß dieser Erfindung werden aliphati-

sche Alkohole, üblicherweise gesättigte bzw. ungesättigte aliphatische Alkohole mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise gesättigte bzw. ungesättigte aliphatische Alkohole mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, verwendet. Liegt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkohole unter 6, sinkt die gegenseitige Löslichkeit der Alkohole und der Harze auf Polyolefinbasis, und deshalb kann es zu Ausblutung (bleeding) kommen. Außerdem wird die Molekülmasse der Ester kleiner, so dass sich ihre Verdampfungsresistenz verschlechtert. Beträgt jedoch die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkohole über 28, verschlechtert sich die Ölbeständigkeit der Ester.

**[0016]**

Als Beispiele der für die Erfindung geeigneten aliphatischen Alkohole können Heptanol, 2-Ethylhexanol, n-Octanol, Isononanol, 3,5,5-Trimethylhexanol, n-Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecylalkohol, Alphol610 (Fa. Vista Chemical Far East), Linevol79, Linevol911 (Fa. Shell Chemical), Diadol79, Diadol911, Diadol11, Diadol113 (Fa. Mitsubishi Chemical), Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol sowie Dimeralkohole, die durch Dimerisation der oben genannten Alkohole gewonnen werden, genannt werden.

**[0017]**

Als Beispiele der geeigneten Veresterungskatalysatoren für die oben genannte Veresterung gemäß dieser Erfindung können Säurekatalysatoren, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Paratoluensulfonsäure, Methansulfonsäure sowie Schwefelsäurealkyl, Metallsalze, wie z.B. Schwefelsäurealuminium, Lithiumfluorid, Kaliumchlorid, Caesiumchlorid, Kalziumchlorid, Eisenchlorid sowie Aluminiumphosphorsäure, Metalloxide, wie z.B.  $\text{ZnO}_2/\text{C}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie Heteropolysäure, Aluminiumoxid-Alkali-Komplexe, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KOH-LiOH}$  sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ , natürliche bzw. synthetisierte, wie z.B. Mordenit (natürlicher Zeolith) sowie dekationierter Y-Typ-Zeolith, feste Supersäuren, wie z.B.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}_2$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , Ionenaustauscherharze, wie z.B. Kationenaustauscherharze sowie Anionenaustauscherharze, metallhaltige organische Verbindungen, wie z.B. Tetraalkyltitanate bzw. deren Polymere,  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBU})\text{OB}(\text{OBU})_2$  sowie Oxalsäurezinn(I), genannt werden.

**[0018]**

Die Behandlungsmethode nach der Veresterung weist keine besondere Einschränkung auf. Beispielsweise wird zuerst der überschüssige Alkohol entfernt, das Reaktionsgemisch wird neutralisiert und gewaschen, und anschließend der Ester gereinigt. Es ist jedoch nicht zwingend notwendig, den Ester zu reinigen. Der

Ester kann ungereinigt für das Verfahren gemäß dieser Erfindung eingesetzt werden.

#### [0019]

Die Harze auf Polypropylenbasis gemäß dieser Erfindung schließen hierbei alle Polymere, die aus Propylen-Monomeren als Komponente bestehen, ein. Weder Unterschiede bezüglich der dreidimensionalen Struktur, wie Isotaktizität, Syndiotaktizität sowie Ataktizität, noch Unterschiede bezüglich der Herstellungsverfahren, wie z.B. des verwendeten Katalysators bzw. des angewandten Prozesses, spielen bei dieser Erfindung eine Rolle.

#### [0020]

Bei der Erfindung wird der Begriff Harze auf Polypropylenbasis als Überbegriff für alle Polymere, die Propylen als essenzielle Komponente (Monomer) besitzen, verwendet. Als konkrete Beispiele der Harze auf Polypropylenbasis gemäß dieser Erfindung können Homopolymere von Propylen, Copolymere aus Propylen und Ethylen und/oder 1-Alken mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Oden, 1-Decen sowie eine Mischung aus den oben genannten Verbindungen, sowie Copolymere aus Propylen und Stylen genannt werden. Zu den oben genannten Copolymeren gehören u.a. auch zufallsverteilte (statistische) Copolymere sowie Blockcopolymere.

#### [0021]

Als Beispiele (hinsichtlich der Mischung) der thermoplastischen Elastomere auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können Elastomere aus Polyethylen bzw. Polypropylen als harte Komponente und EPDM bzw. Butylgummi als weiche Komponente, die eine gemischte bzw. Allostruktur besitzen, sowie Homopolymer-Elastomere aus trans-1,4-Polyisobulen, syndiotaktisch-1,2-Polybutadien bzw. Polyethylenkristall als harte Komponente und amorphes Polyisobuten, amorphes Polybutadien bzw. Polyethylenchlorid genannt werden.

#### [0022]

Als Beispiele (hinsichtlich der Struktur) der thermoplastischen Elastomere auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können einfach mechanisch gemischte Elastomere aus Olefingummi und Harze auf Polyolefinbasis, teilweise vernetztes, gemischtes Elastomer, dessen Gummiphase beim Mischen der Olefingummi und Harz auf Polyolefinbasis durch Zugabe von z.B. organischen Peroxiden vernetzt wurde, sowie vollständig vernetztes, gemischtes Elastomer (Komplex), bei dem das Polypropylen die kontinuierliche Phase und vernetztes EPDM disperse Phase darstellen, genannt werden. Es gibt bei den Elastomeren auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung keine Beschränkung

hinsichtlich der Typen oder der Herstellungsverfahren.

#### [0023]

Zu den oben genannten Harzen auf Polypropylenbasis und den thermoplastischen Elastomeren auf Polyolefinbasis können andere Polymere beigemischt werden und als Alloypolymere verwendet werden.

#### [0024]

Als Beispiele der Polymere, die beigemischt werden können, können Gummi-Polymere, wie z.B. Naturkautschuk, Stylen-Butadiengummi, Butadiengummi, Isobutylengummi, Ethylen-Propylen-Dienpolymer, Nitril-Butadiengummi, Chlorpylengummi, Butylgummi, Urethangummi sowie Silikongummi, Amidpolymer, wie z.B. Nylon6, Nylon66, Nylon610, Nylon612, Nylon11, Nylon12, Nyloncopolymer, Nylon-MXD6 sowie modifiziertes Polyamid6T, Esterpolymer, wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhexanmethylen-terephthalat, Polyethylenisophthalat, Polytetramethylen-sebacat sowie Polypropylenadipat, Polyethylen, Poly-4-Methylpenten-1, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, ABS-Harz, Polystylen, AS-Harz, Harz auf Methacrylbasis, Polyvinylalkohol, Ethylenvinylacetat sowie Cellulosekunststoffe genannt werden.

#### [0025]

Außerdem können Elastomere, wie z.B. thermoplastische Elastomere auf Polystylenbasis (Polystylen/Polybutadien etc.), thermoplastische PVC-Elastomere (kristallines Polyvinylchlorid/NBR etc), thermoplastische Elastomere auf Polyesterbasis (Polyester/Polyether etc.), thermoplastische Elastomere auf Polyurethanbasis (Urethan/Polyester etc.), thermoplastische Elastomere auf Polyamidbasis (Polyamid/Polyester etc.), Elastomere aus fluorhaltigen Harzen (fluorhaltiges Harz/fluorhaltiger Gummi etc.) sowie thermoplastische Elastomere auf Ionomerbasis (Metallcarboxylationscluster/amorphes Polyethylen etc.), auch zu den oben genannten Harzen auf Polypropylenbasis und den thermoplastischen Elastomeren auf Polyolefinbasis beigemischt werden.

#### [0026]

Die Anteile der Ester gemäß dieser Erfindung sind je nach Verwendungszweck frei wählbar. Zu 100 Gewichtsanteilen Harzkomponenten gemäß dieser Erfindung werden die Ester gemäß dieser Erfindung üblicherweise mit 0,2 bis 60 Gewichtsanteilen und vorzugsweise mit 0,2 bis 35 Gewichtsanteilen beigemischt. Ist der Anteil kleiner als die oben angegebenen Bereiche, sind die Verbesserungseffekte durch die Zugabe nicht mehr erkennbar. Ist der Anteil größer als die oben angegebenen Bereiche, wird nicht nur kein weiterer Verbesserungseffekt

fekt mehr erzielt, sondern es kann häufiger zu Ausblutung (bleeding) kommen.

**[0027]**

Im folgendem werden beispielhafte Mischverhältnisse je nach Zielsetzung angegeben. Werden die Verbesserung der Elastizität, der Kälteresistenz und der Stoßfestigkeit als Ziele gesetzt, beträgt der Anteil zwischen 5 und 60 Gewichtsanteilen (weiche Mischung). Werden jedoch die Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Fluidität als Ziele gesetzt, beträgt der Anteil zwischen 0,2 und 5 Gewichtsanteilen (harte Mischung).

**[0028]**

Werden Zusatzmittel, wie z.B. Kalziumcarbonat, Glasfaser, Titanoxid, Ton, Carbon-Black, Antimonoxid, Aluminiumhydrid, Magnesiumoxid, Kalziumhydroxid, Silikatsäure sowie Metallpulver, dazugegeben, sollte der Anteil zwischen 1 und 100 Gewichtsanteilen betragen.

**[0029]**

Die Ester gemäß dieser Erfindung können zusammen mit den herkömmlichen Esterverbindungen, die als Weichmacher oder Schmiermittel bekannt sind, verwendet werden. Als Beispiele solcher Weichmacher können Benzoesäureesterverbindungen, wie z.B. Ethylenglycoldibenzoat sowie Propylenglycol-dibenzoat, Phthalsäureesterverbindungen, wie z.B. Phthalsäuredibutyl, Phthalsäuredihexyl, Phthalsäure(2-ethylhexyl), Phthalsäure(n-octyl), Phthalsäurediisononyl, Phthalsäurediisodecyl, Phthalsäurediundecyl, Phthalsäureditridecyl, Phthalsäureester von Diadol79 bzw. Diadol911, Phthalsäureester von Linevol79 bzw. Linevol911, Phthalsäuredibutoxyethyl sowie Phthalsäuredibutylbenzyl, **[0030]** aliphatische Esterverbindungen, wie z.B. Adipinsäuredi(2-ethylhexyl), Adipinsäuredi(n-octyl), Adipinsäurediisononyl, Adipinsäurediisodecyl, Adipinsäureester von Alpol610, Adipinsäureester von Diadol79, Adipinsäureester von Linevol79, Adipinsäuredibutoxyethyl, Azelainsäuredioctyl sowie Sebacinsäuredi(2-ethylhexyl), **[0031]** Trimellithsäureesterverbindungen, wie z.B. Trimellithsäuretri(2-ethylhexyl), Trimellithsäuretri(n-octyl), Trimellithsäuretriisononyl, Trimellithsäuretrisodecyl, Trimellithsäureester von Diadol79, Trimellithsäureester von Linevol79 sowie Trimellithsäuretributoxyethyl, **[0032]** Phosphorsäureesterverbindungen, wie z.B. Phosphorsäuretricesyl, Phosphorsäure-2-ethylhexyldiphenyl sowie Phosphorsäuretributoxyethyl, **[0033]** Weichmacher auf Polyesterbasis, wie z.B. Propylenglycol-Adipinsäure, Propylenglycol-Phthalsäure, Butylenglycol-Adipinsäure sowie Propylenglycol-Sebacinsäure, **[0034]** Weichmacher auf Epoxidbasis, wie z.B. epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Leinöl, Epoxystearinsäureoctyl, 4,5-Epoxyhexahydrophthalsäure-

dioctyl sowie 4,5-Epoxyhexahydrophthalsäurebis(9,10-epoxystearyl), und Chlorparaffin genannt werden.

**[0035]**

Als Beispiele solcher Schmiermittel können aliphatische Esterverbindungen, wie z.B. Stearinsäurebutyl, Stearinsäureoctyl, Stearinsäuretridecyl, Laurinsäureoctyl sowie Oleinsäureoleyl, und aliphatische Ester von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Pentaerythritol-tetracapriat, Pentaerythritol-tricapriat, Trimethylolpropan-tricapriat sowie Trimethylolpropan-trioleat, genannt werden.

**[0036]**

Es gibt keine besondere Beschränkung bei der Menge der zu verwendenden Weichmacher bzw. der Schmiermittel, solange die erwünschten Wirkungen erzielt werden können. Üblicherweise beträgt der Gesamtanteil gegenüber 100 Gewichtsanteilen der Harzkomponente gemäß dieser Erfindung zwischen 1 und 30 Gewichtsanteilen.

**[0037]**

Zu der Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung können bei Bedarf Zusatzmittel, wie z.B. Stabilisatoren, Stabilisatorhilfsmittel, Verarbeitbarkeitsverbesserer, UV-Absorber, Antioxiationsmittel, Keimbildner, Füllmittel, Färbungsmittel, Treibmittel, Schmiermittel, Harzverstärkungsmittel, Vernetzungsmittel, Fungizide, Antibiotika, Flammverzögerungsmittel, Formentrennmittel, Insektizide, Abschreckmittel, Mittel gegen galvanische Abscheidung (anti plate out agent) und Antistatikmittel, gegeben werden.

**[0038]**

Es gibt keine besondere Beschränkung bei der Behandlungsmethode der Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung. Beispielsweise kann die Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung aus Harzkomponenten gemäß dieser Erfindung, Ester gemäß dieser Erfindung und Zusatzmittel, die bei Bedarf beigemischt werden, zuerst vermischt und anschließend in einem gängigen Apparat verformt werden. Die Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung kann auch direkt in einem gängigen Apparat verformt werden.

**[0039]**

Die Vermischung der Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung kann in einem gängigen Mischer, wie z.B. einem Banbury-Innenmischer, Henschel-Mischer und Bandschneckenmischer, durchgeführt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten ist dabei beliebig.

**[0040]**

Die wie oben gewonnene Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung kann nach gängigen Verfahren, wie z.B. Kalandrieren, Strangpressen, Spritzgießen, Pasteverarbeitung, Ziehen oder Erspinnen, zu den Produkten, wie z.B. Industrieteile, d.h. Autoteile oder Teile für Elektrogeräte, Kunststoffkartone, Haushaltswaren Verpackungsfolie z.B. für Süßigkeiten, Instantessen oder Zigaretten, flache Garne (flat yarn) z.B. für Teppiche, Monofaden z.B. für Seile sowie Netze, Teile für die Bauindustrie, wie z.B. Regenschutzmatten, Wasserrohre, Dichtung sowie Kunststoffplatten, Schläuche, Kunstleder, Bedarf für die Landwirtschaft, Elektrokabel, Kühlschrankteile, Zusatzmittel für Beton sowie poröse Membrane, weiterverarbeitet werden. Diese Harzzusammensetzung ist geeignet für weiche, halbharte und harte Kunststoffe.

**[0041]**

Sie eignet sich besonders als Ausgangsmaterial für Autoteile (außen bzw. innen), Teile für Eisenbahnwagons, elektrische Leitungen, Elektrogeräte, Baumaterialien, Schläuche sowie Teile für die Bauindustrie.

**[0042]**

[Praxisbeispiele] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Die Messungen der Eigenschaften der Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung wurden wie folgt durchgeführt.

**[0043]**

Vorbereitung der Proben: Das Harz auf Polypropylenbasis und ein geeigneter Ester wurden in einer Mühle auf 220°C erhitzt und vermischt und so wurde die Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis gewonnen.

**[0044]**

Die Harzzusammensetzung auf Polyolefinbasis wurde in einer Formpresse (30t) auf 220°C vorgeheizt (3min) und gepresst (2min, 100kg/cm<sup>2</sup>), um eine Folie mit ca. 1mm herzustellen. Die Folie wurde nach Vorgabe geschnitten und zu den Proben verarbeitet.

**[0045]**

Bestimmung der Schmelzrate [melt flow rate (MFR)]: Apparat: SHIMAZU Flow Tester CFT-500C, Messtemperatur: 200°C, Druck: 10,0kgf/cm<sup>2</sup>, Düse: L 10,0mm, D 1,0mm, Dauer des Vorheizens: 240s, [0046] Antiblutungseigenschaft: Sichtkontrolle nach einer Woche bei Zimmertemperatur. Folgende drei Noten wurden vergeben: © für keine Blutung, O für geringe Blutung, X für eindeutige Blutung. [0047] Zugversuch (Weichmacherwirksamkeit): nach JIS K 6723 bei 25°C.

**[0048]**

Kälteresistenz: nach JIS K 6745, Weichtemperatur nach Kraschberg.

**[0049]**

Praxisbeispiel 1: Zu 100 Gewichtsanteilen Polypropylen [Homomer, Handelsname „PN-150“, Fa. TOKUYAMA SOTATSU.] wurden 5 Gewichtsanteile Hexahydrophthalsäurediisononyl gegeben und gepresst. (MFR = 13g/10min)

**[0050]**

Praxisbeispiel 2: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Hexahydrophthalsäuredi(n-decyl) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 13g/10min)

**[0051]**

Praxisbeispiel 3: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Hexahydrophthalsäureditridecyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 12g/10min)

**[0052]**

Praxisbeispiel 4: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Hexahydrophthalsäuredioleyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 12g/10min)

**[0053]**

Praxisbeispiel 5: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung 4-Methylhexahydrophthalsäurediisononyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 13g/10min)

**[0054]**

Praxisbeispiel 6: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Tetrahydrophthalsäurediisononyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 13g/10min)

**[0055]**

Praxisbeispiel 7: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Tetrahydrophthalsäurediundecyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 13g/10min)

**[0056]**

Praxisbeispiel 8: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Tetrahydrophthalsäuredi(2-hexadecyl) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 12g/10min)

**[0057]**

Praxisbeispiel 9: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung 4-Methyltetrahydrophthalsäurediisononyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 13g/10min)

**[0058]**

Praxisbeispiel 10: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung 3,6-Endomethylen-tetrahydro-phthalsäurediisononyl verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 13g/10min)

**[0059]**

Vergleichsbeispiel 1: Außer dass kein Ester gemäß dieser Erfindung verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 1 hergestellt. (MFR = 9g/10min)

**[0060]**

Praxisbeispiel 11: Zu 100 Gewichtsanteilen Polypropylen [Blockcopolymer: Handelsname „PN-630“, Fa. TOKUYAMA SOTATSU] wurden 25 Gewichtsanteile Hexahydrophthalsäurediisononyl (im folgenden H-9 genannt) gegeben und gepresst. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0061]**

Praxisbeispiel 12: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Hexahydrophthalsäure(n-decyl) (im folgenden H-10 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0062]**

Praxisbeispiel 13: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Hexahydrophthalsäureditridecyl (im folgenden H-11 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0063]**

Praxisbeispiel 14: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Hexahydrophthalsäuredioleyl (im folgenden H-18 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0064]**

Praxisbeispiel 15: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung 4-Methylhexahydrophthalsäurediisononyl (im folgenden wird MH-9 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0065]**

Praxisbeispiel 16: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Tetrahydrophthalsäurediisononyl (im folgenden T-9 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen.

Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0066]**

Praxisbeispiel 17: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Tetrahydrophthalsäurediundecyl (im folgenden T-11 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0067]**

Praxisbeispiel 18: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Tetrahydrophthalsäuredi(hexyldecyl) (im folgenden wird es T-16 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0068]**

Praxisbeispiel 19: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung 4-Methyltetrahydrophthalsäurediisononyl (im folgenden MT-9 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0069]**

Praxisbeispiel 20: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung 3,6-Endomethylen-tetrahydrophthalsäurediisononyl (im folgenden NA-9 genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0070]**

Vergleichsbeispiel 2: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung flüssiges Paraffin verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0071]**

Vergleichsbeispiel 3: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Stearinsäuretridecyl (im folgenden TDS genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

**[0072]**

Vergleichsbeispiel 4: Außer dass als Ester gemäß dieser Erfindung Phthalsäuredi(2-ethylhexyl) (im folgenden DOP genannt) verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 hergestellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.



[0073]

Vergleichsbeispiel 5: Außer dass kein Ester gemäß dieser Erfindung verwendet wurde, wurde die Folie nach Praxisbeispiel 11 herge-

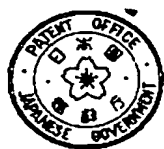
stellt und ihre Eigenschaften gemessen. Die Messergebnisse der Eigenschaften sind in der Tabelle 1 dargestellt.

[Tabelle 1]

Tabelle 1				
	Ester	Blutung	Dehnung (%)	Weichtemperatur (°C)
Praxisbeispiel 11	H-9	⊙	330	-42
Praxisbeispiel 12	H-10	⊙	314	-46
Praxisbeispiel 13	H-13	⊙	280	-40
Praxisbeispiel 14	H-18	⊙	241	-40
Praxisbeispiel 15	MH-9	⊙	323	-42
Praxisbeispiel 16	T-9	⊙	326	-42
Praxisbeispiel 17	T-11	⊙	302	-46
Praxisbeispiel 18	T-16	⊙	257	-40
Praxisbeispiel 19	MT-9	⊙	320	-42
Praxisbeispiel 20	NA-9	⊙	315	-42
Vergleichsbeispiel 2	flüssiges Paraffin	⊙	22	-35
Vergleichsbeispiel 3	TDS	○	31	-33
Vergleichsbeispiel 4	DOP	X	144	-38
Vergleichsbeispiel 5	-	-	75	1

[0074]

[Erfindungseigenschaften der Erfindung] Durch Zugabe der Esterverbindungen gemäß dieser Erfindung weisen die Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis eine verbesserte Fluidität und Verarbeitbarkeit sowie eine hohe Stoßfestigkeit (Kälteresistenz) und Elastizität bei Kälte auf. Sie sind thermoplastisch und können sehr leicht mit gängigen Verfahren weiter verarbeitet werden. Die Harzzusammensetzungen auf Polyolefinbasis gemäß dieser Erfindung stellen nützliche Formmassen dar.



(19)

(11) Publication number: **07011074 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **05180673**(51) Intl. Cl.: **C08L 23/10 C08K 5/12 C08L 23/16**(22) Application date: **24.06.93**

(30) Priority:

(43) Date of application publication: **13.01.95**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **NEW JAPAN CHEM CO LTD**(72) Inventor: **SAKURAI KEISUKE  
TAKATSU RYUICHI  
NOBE TOMIO**

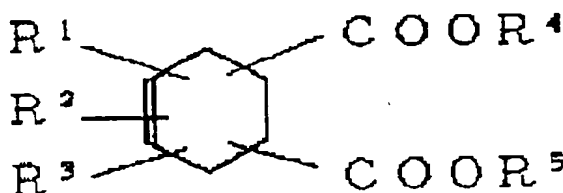
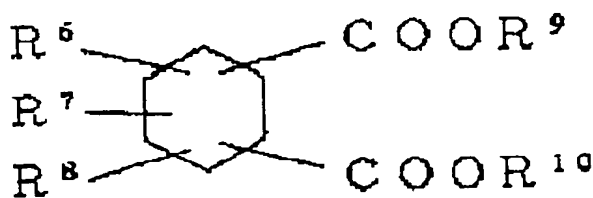
(74) Representative:

**(54) POLYOLEFINIC RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a resin composition excellent in fluidity, processability, cold resistance, etc., and useful as a molding material by blending a polypropylene-based resin and/or a polyolefinic thermoplastic elastomer with a specific alicyclic dicarboxylic acid ester.

**CONSTITUTION:** This resin composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. of a polypropylene-based resin and/or a polyolefinic thermoplastic elastomer with (B) 0.2-60 pts.wt., preferably 0.2-35 pts.wt. of one or two or more alicyclic dicarboxylic acid esters of formula I (R1, R2 and R3 are H, a 1-5C alkyl, 2-5C alkenyl or endomethylene; R4 and R5 are a 6-28C alkyl or alkenyl) or formula II (R6, R7 and R8 are H, a 1-5C alkyl, 2-5C alkenyl or endomethylene; R9 and R10 are a 6-28C alkyl or alkenyl).

**I****II**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) H7-11074  
(Filing Details + Abstract + Scope of the Patent Claim)

(19) Country of Publication

Japanese Patent Office (JP)

(12) Type of Publication

**Laid Open Patent Application Gazette (A)**

(11) Laid Open Number

Laid Open Patent Application (Kokai) H7-11074

(43) Date Laid Open

January 13, 1995

(54) Title of the Invention

Polyolefin-based resin compositions

(51) International Patent Classification (Vol. 6)

C 08 L 23/10 KEQ

C 08 K 5/12

C 08 L 23/16 LCY

Request for Examination:

Not yet requested

Number of Claims:

One

Type of Application:

FD

Number of Pages in the Japanese Text:

Seven

(21) Application Number

Patent Application H5-180673

(22) Date of Application

June 24, 1993

(71) Applicant

File Number: 000191250

Name or Title: Shinnippon Rika K.K.

Address: 13 Yoshijima Yagura, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto-fu, Japan

(72) Inventor

Name: K. Sakurai

Address: c/o Shinnippon Rika K.K., 13 Yoshijima Yagura, Fushimi-ku,  
Kyotoshi, Kyoto-fu, Japan

(72) Inventor

Name: R. Takatsu

Address: c/o Shinnippon Rika K.K., 13 Yoshijima Yagura, Fushimi-ku,  
Kyotoshi, Kyoto-fu, Japan

(72) Inventor

Name: T. Nobe

Address: c/o Shinnippon Rika K.K., 13 Yoshijima Yagura, Fushimi-ku,  
Kyotoshi, Kyoto-fu, Japan

(57) Abstract

Purpose:

To provide polyolefin-based resin compositions in which the resin has improved flow properties and processability, and which have good impact resistance at low temperature (cold resistance) and softness.

Constitution:

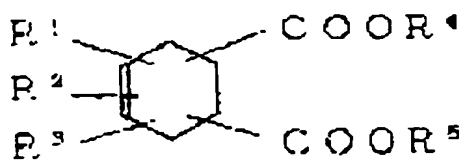
Alicyclic dicarboxylic acid ester is compounded with polypropylene-based resin and/or polyolefin-based thermoplastic elastomer.

### **Scope of the Patent Claim**

[Claim 1]

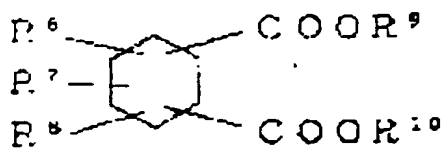
Polyolefin-based resin composition wherein one type, or two or more types, of alicyclic dicarboxylic acid ester which can be represented by general formula (1) or general formula (2) is compounded with polypropylene-based resin and/or polyolefin-based thermoplastic elastomer.

## General Formula (1)



[In this formula,  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  may be the same or different, each representing a hydrogen atom, a linear chain or branched chain alkyl group which has from 1 to 5 carbon atoms, or an endomethylene group or linear chain or branched chain alkenyl group which has from 2 to 5 carbon atoms, and  $R^4$  and  $R^5$  may be the same or different, each representing a linear chain or branched chain alkyl group or alkenyl group which has from 6 to 28 carbon atoms.]

## General Formula (2)



[In this formula,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  may be the same or different, each representing a hydrogen atom, a linear chain or branched chain alkyl group which has from 1 to 5 carbon atoms, or an endomethylene group or linear chain or branched chain alkenyl group which has from 2 to 5 carbon atoms, and  $R^9$  and  $R^{10}$  may be the same or different, each representing a linear chain or branched chain alkyl group or alkenyl group which has from 6 to 28 carbon atoms.]

## **Detailed Description of the Invention**

[0001]

### **Industrial Field of Application**

The invention concerns polyolefin-based resin compositions which are useful as molding materials.

[0002]

Polypropylene-based resins, polyolefin-based thermoplastic elastomers and mixtures thereof are well known as useful materials for a variety of applications such as injection moldings, films, flat yarns, fibers, hollow moldings and extrusion moldings.

[0003]

Polyolefin-based resins have low softness and impact resistance at low temperature and so they tend to be of limited use in cold regions, and said resins have poor flow properties and so there are problems in that the molding properties are poor when they are compounded with flame retardants and fillers such as calcium carbonate or glass fibers for example.

[0004]

Polyolefin-based thermoplastic elastomers have good impact resistance and softness but they do not have characteristics like those of the poly(vinyl chloride) resin-based elastomers and soft vinyl chloride resins and so, although it is realized that there is scope for improvement as materials for use in applications such as internal and external decoration of automobiles and other vehicles, electric cables and domestic electrical appliances, as civil engineering, building and construction materials, and for hoses and tubes, for example, as yet no effective means of improvement is known.

[0005]

### **Problem to be Resolved by the Invention**

The present invention is intended to provide polyolefin-based resin compositions in which the resin has improved flow properties and processability, and which have impact resistance at low temperature (cold resistance) and softness.

[0006]

### **Means of Resolving The Problem**

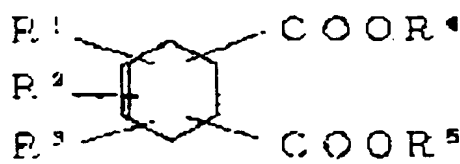
As a result of a thorough investigation carried out with a view to realizing the abovementioned aims, the inventors have discovered that the desired effect can be obtained by compounding ester compounds which have a specified structure with polypropylene-based resin or polyolefin-based thermoplastic elastomer, and the invention is based upon this discovery.

[0007]

That is to say, a polyolefin-based resin composition of this invention is characterized in that one type, or two or more types, of alicyclic dicarboxylic acid ester which can be represented by general formula (1) or general formula (2) (referred to hereinafter as the ester) is compounded with polypropylene-based resin and/or polyolefin-based thermoplastic elastomer (referred to hereinafter as the resin component).

[0008]

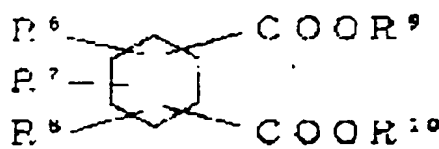
General Formula (3)



[In this formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, each representing a hydrogen atom, a linear chain or branched chain alkyl group which has from 1 to 5 carbon atoms, or an endomethylene group or linear chain or branched chain alkenyl group which has from 2 to 5 carbon atoms, and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> may be the same or different, each representing a linear chain or branched chain alkyl group or alkenyl group which has from 6 to 28 carbon atoms.]

[0009]

General Formula (4)



[In this formula, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> may be the same or different, each representing a hydrogen atom, a linear chain or branched chain alkyl group which has from 1 to 5 carbon atoms, or an endomethylene group or linear chain or branched chain alkenyl group which has from 2 to 5 carbon atoms, and R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> may be the same or different, each representing a linear chain or branched chain alkyl group or alkenyl group which has from 6 to 28 carbon atoms.]

[0010]



No particular limitation is imposed upon the method used to produce the ester and any of the procedures known in the past can be adopted, but the method in which the prescribed dicarboxylic acid or its anhydride is esterified with the prescribed aliphatic alcohol in the presence or absence of a catalyst while removing the water which is being formed in the reaction can be cited as a general method.

[0011]

An ester represented by general formula (1) can be prepared easily by means of an esterification reaction carried out in the usual way between the prescribed alicyclic unsaturated dicarboxylic acid or the anhydride thereof and aliphatic alcohol.

[0012]

Examples of said alicyclic unsaturated dicarboxylic acid include tetrahydrophthalic acid, methyltetrahydrophthalic acid, dimethylbutenyltetrahydrophthalic acid, nadic acid, methylnadac acid, methylhymic acid and the anhydrides of these acids and isomers (including geometric and structural isomers) of these acids, and the acid anhydrides obtained by reacting maleic anhydride with decatrienes of allocymene and  $\alpha$ -terpinene, and the free carboxylic acids.

[0013]

An ester represented by general formula (2) can be prepared easily by means of an esterification reaction carried out in the usual way between the prescribed saturated alicyclic dicarboxylic acid or the anhydride thereof and aliphatic alcohol. Furthermore, they can also be obtained by the ring hydrogenation of esters which can be represented by general formula (1).

[0014]

Examples of said saturated alicyclic dicarboxylic acids and anhydrides thereof include hexahydrophthalic acid, methylhexahydrophthalic acid, hydrogenated nadic acid, hydrogenated methylnadac acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and the anhydrides of these acids and isomers (including geometric isomers) of these acids.

[0015]

The aliphatic alcohols which can be used as the alcohol components for the abovementioned esters of this invention are saturated or unsaturated aliphatic alcohols which have from 6 to 28 carbon atoms, and preferably aliphatic alcohols which have from 8 to 24 carbon atoms. With alcohols which have fewer than 6 carbon atoms the compatibility with a polyolefin-based resin is reduced and bleeding is liable to occur, while with alcohols

which have more than 28 carbon atoms the oil resistance is reduced, and so this is undesirable.

[0016]

Examples of the preferred aliphatic alcohols in this invention include heptanol, 2-ethylhexanol, n-octanol, iso-octanol, 3,5,5-trimethylhexanol, n-decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, tridecyl alcohol, "Arufol 610" (manufactured by the Vista Chemical Far East Co.), "Linebol 79 and 911" (manufactured by the Shell Co.), "Daiyadol 79, 911, 11 and 113" (manufactured by the Mitsubishi Kasei Co.), myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, behenyl alcohol, oleyl alcohol, and the dimerized alcohols obtained by means of a Garbet reaction of these alcohols.

[0017]

The esterification catalysts which can be selected and used in the abovementioned esterification reactions include acid catalysts such as sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid and alkylsulfuric acids, metal salts such as aluminum sulfate, lithium fluoride, potassium chloride, cesium chloride, calcium chloride, iron chloride and aluminum phosphate, metal oxides such as  $\text{ZnO}_2/\text{C}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and heteropolyacids, alumina-alkali complexes such as  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KOH-LiOH}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ , natural and synthetic zeolites such as mordenite and decationized Y-zeolite, solid super-acids such as  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , ion exchange resins such as cation exchange resins and anion exchange resins, and organometallic catalysts such as the tetra-alkyl titanates and polymers thereof,  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu})\text{OB}(\text{OBu})_2$  and stannous oxalate.

[0018]

No particular limitation is imposed upon the post-processing which follows completion of the esterification reaction and, for example, methods involving removal of the excess alcohol from the system by distillation followed by finally refining the ester by neutralization and washing with water can be used. Furthermore, the esters can be used as the esters in this invention without any particular refinement after simply distilling off the excess alcohol from the system.

[0019]

The polypropylene-based resins of the present invention are polymers in which propylene components form the monomer units, and the stereochemical structure may be classified as isotactic, syndiotactic or atactic, and they can be manufactured using a variety of different catalysts and processes.

[0020]

A polypropylene-based resin in the present invention is a polymer obtained with propylene as an essential monomer, and they include propylene homopolymers, and copolymers of propylene with ethylene and/or 1-alkenes which have from 4 to 20 carbon atoms (for example, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene and mixtures of such alkenes) and copolymers of propylene and styrene. The abovementioned copolymers may be either random copolymers or block copolymers.

[0021]

The polyolefin-based thermoplastic elastomers in this invention are, for example, elastomers which have a blend or alloy structure comprising polyethylene or polypropylene as the hard phase and EPDM or butyl rubber as the soft phase, or homopolymer-based elastomers comprising trans-1,4-polyisoprene, syndiotactic 1,2-polybutadiene or crystalline polyethylene, for example, as the hard phase and non-crystalline polyisoprene, non-crystalline polybutadiene or chlorinated polyethylene, for example, as the soft phase.

[0022]

The polyolefin-based thermoplastic elastomer in this invention may be of the blend type obtained by the simple mechanical blending of a polyolefin resin with an olefin-based rubber, of the partially crosslinked blend type obtained by adding an organic peroxide, for example, during the milling of a polyolefin resin with an olefin-based rubber and partially crosslinking the rubber phase, or of the fully crosslinked type comprising polypropylene as the continuous phase and crosslinked EPDM as the dispersed phase, but it is not limited to these types of elastomer and methods of processing.

[0023]

Other resins can also be used as blends or alloys with the abovementioned polypropylene-based resins, polyolefin-based thermoplastic elastomers or mixtures thereof.

[0024]

Actual examples of blendable polymers include rubber-like polymers such as natural rubber, styrene-butadiene rubber, butadiene rubber, isoprene rubber, ethylene-propylene-diene terpolymers, nitrile-butadiene rubber, chloroprene rubber, butyl rubber, urethane rubber and silicone rubber, amide-based polymers such as nylon-6, nylon-66, nylon-610, nylon-612, nylon-11, nylon-12, copolymer nylon, nylon MXD6 and modified polyamide 6T, ester-based polymers such as polyethylene terephthalate, polybutylene

terephthalate, polyhexamethylene terephthalate, polyethylene isophthalate, polytetramethylene sebacate and polypropylene adipate, polyethylene, poly-4-methylpentene-1, poly(vinyl chloride), poly(vinylidene chloride), ABS resins, polystyrene, AS resins, methacrylic resins, poly(vinyl alcohol), ethylene vinyl acetate and cellulose-based plastics.

[0025]

Moreover, polystyrene-based thermoplastic elastomers typified by polystyrene/polybutadiene, PVC-based thermoplastic elastomers typified by crystalline poly(vinyl chloride)/NBR, polyester-based thermoplastic elastomers typified by polyester/polyether, polyurethane-based thermoplastic elastomers typified by a urethane structure/polyester, polyamide-based elastomers typified by polyamide/polyester, fluorinated polymer-based elastomers typified by fluorinated resin/fluorinated rubber, and ionomer-based thermoplastic elastomers typified by metal carboxylate ion cluster/non-crystalline polyethylene can also be blended.

[0026]

The amount of the ester compounded can be selected according to the purpose for which it is being compounded, but generally it is within the range from about 0.2 to 60 parts by weight, and preferably within the range from about 0.2 to 35 parts by weight, per 100 parts by weight of the resin component. In general, it is difficult to realize the desired improvement with less than the abovementioned amount, while no marked increase in the effect can be expected on compounding more than the said amount and, for example, bleeding is also increased, and this is undesirable.

[0027]

Recommendations for said compounded amounts in the main applications are indicated below. Thus, an amount of some 5 to 60 parts by weight is recommended in a soft compound where the intention is to improve softness, cold resistance and impact resistance, and an amount of some 0.2 to 5 parts by weight is recommended in a hard compound where the intention is to improve processability, flow properties and impact resistance.

[0028]

Furthermore, the amount compounded can be selected from within the range from about 1 to 100 parts by weight in a system in which a filler such as calcium carbonate, glass mat, titanium oxide, clay, carbon black, antimony oxide, aluminum hydrate, magnesia, calcium hydroxide, silicic acid or metal powder has been compounded.

[0029][0030][0031][0032][0033][0034]

The ester may be used conjointly with various ester compounds which are known conventionally as plasticizers and lubricants, and compounded with said polypropylene-based resin, polyolefin-based thermoplastic elastomer or a mixture thereof. Examples of such plasticizers include benzoic acid esters such as ethylene glycol dibenzoate and propylene glycol dibenzoate; phthalic acid esters such as dibutyl phthalate, dihexyl phthalate, di-(2-ethylhexyl) phthalate, di(n-octyl) phthalate, diisononyl phthalate, diisodecyl phthalate, diundecyl phthalate, ditridecyl phthalate, the phthalic acid esters of Daiyadol 79 and 911, the phthalic acid esters of Linebol 79 and 911, dibutoxyethyl phthalate and butyl hexyl phthalate; aliphatic esters such as di-(2-ethylhexyl) adipate, di-(n-octyl) adipate, diisononyl adipate, diisodecyl adipate, the adipic acid ester of Arufol 610, the adipic acid ester of Daiyadol 79, the adipic acid ester of Linebol 79, dibutoxyethyl adipate, dioctyl azelate and di-(2-ethylhexyl) sebacate, trimellitic acid esters such as tri-(2-ethylhexyl) trimellitate, tri-(n-octyl) trimellitate, triisononyl trimellitate, triisodecyl trimellitate, the trimellitic acid ester of Daiyadol 79, the trimellitic acid ester of Linebol 79 and tributoxyethyl trimellitate; phosphoric acid esters such as tricresyl phosphate, 2-ethylhexyl diphenyl phosphate and tributoxyethyl phosphate; polyester-based plasticizers such as the propylene glycol – adipic acid, propylene glycol – phthalic acid, butylene glycol – adipic acid and propylene glycol – sebacic acid based plasticizers; the epoxy-based plasticizers such as epoxidized soy bean oil, epoxidized linseed oil, octyl epoxystearate, dioctyl 4,5-epoxyhexahydrophthalate, and bis(9,10-epoxy)stearyl 4,5-epoxyhexahydrophthalate; and chlorinated paraffins.

[0035]

Examples of such lubricants include aliphatic esters such as butyl stearate, octyl stearate, tridecyl stearate, octyl laurate and oleyl oleate, and the fatty acid esters of polyhydric alcohols such as pentaerythritol tetracaprylate, pentaerythritol tricaprylate, trimethylolpropane tricaprylate and trimethylolpropane trioleate.

[0036]

The amounts of the abovementioned plasticizers and lubricants which are used conjointly as required are not subject to any particular limitation provided that the desired effect is obtained, but generally they are used in amounts of from about 1 to 30 parts by weight per 100 parts by weight of

polypropylene-based resin, polyolefin-based thermoplastic elastomer or mixture thereof.

[0037]

Various additives, such as stabilizers, stabilization promoters, processability improving resins, ultraviolet absorbers, antioxidants, nucleating agents, fillers, colorants, foaming agents, lubricants, resin reinforcing agents, crosslinking agents, anti-bacterial agents, fungicides, flame retardants, mold release agents, miticides, repellants, antiplate-out agents and antistatic agents, for example, can be compounded in a polyolefin-based resin composition of this invention.

[0038]

No particular limitation is imposed upon the processing method for the polyolefin-based resin compositions of this invention. For example, use can be made of methods where the products are obtained by passing polyolefin resin compositions which have been obtained by pre-milling the resin component, the ester and the additives which are compounded, as required, through various types of molding machine, and the methods in which said resin compounds are supplied directly to a molding machine and molded.

[0039]

The pre-milling of the polyolefin-based resin composition can be achieved by milling the prescribed quantities of the various components in any of the types of milling machine known in the past, such as a Banbury mixer, a Henshall mixer or a ribbon blender, and the components may be added in any order.

[0040]

The polyolefin-based resin composition ultimately obtained can be molded using the methods conventionally used in various fields such as calendar molding, extrusion molding, injection molding, paste processing, draw working, spinning and the like, and they are useful as soft, semi-hard or hard compositions which can be used as industrial parts for automobiles and domestic electrical appliances, as films for containers, miscellaneous goods and the individual packing of snack foods, instant foods and cigarettes, as flat yarns for fabrics such as carpet base fabrics, and PP flexible conveyors, as mono-filaments for ropes and fishing nets, in civil engineering, building and construction applications as waterproof sheets, as gaskets for waterproofing and construction purposes and as covering materials for decorative steel plates, as hoses and tubes such as duct hoses and flexible tubes, as leather,

as agricultural resources, and for packing, electrical cables, various types of jointing material, refrigerator parts and as flexibility imparting agents for concrete and for porous films.

[0041]

From among these possible uses they are useful for automobiles and automobile parts, domestic electrical appliances, electric cables, hoses, tubes and as civil engineering, building and construction materials which are applications for thermoplastic elastomers.

[0042]

#### Illustrative Examples

The invention is described in more detail below by means of illustrative examples. Moreover, the properties of the resin composition in each case were measured and evaluated using the methods outlined below.

[0043]

#### Specimen Preparation

The polypropylene-based resin and the prescribed ester were mixed at 220°C using a laboratory plast-mill and a polyolefin-based resin composition was obtained.

[0044]

Next a sheet of thickness about 1 mm was obtained using a 30 ton press with the temperature raised to 220°C under conditions of pre-heating (3 minutes) and pressure (2 minutes, 100 kg/cm<sup>2</sup>). The sheet obtained was cut to the prescribed size and used for the various tests.

[0045]

#### Measurement of the Melt Flow Rate (MFR)

Type of Machine: Shimadzu Flow Tester CFT-500C

Test Temperature: 200°C

Cylinder Pressure: 10.0 kgf/cm<sup>2</sup>

Die: L 10.0 mm D 1.0 mm

Pre-heating Time: 240 sec.

[0046]

#### Bleeding Resistance

The pressed sheet was left to stand for 1 week at room temperature and the presence or absence of bleeding was observed visually and an evaluation was made on the basis of the three levels indicated below.

⊙: No bleeding

O: Slight bleeding

X: Marked bleeding

[0047]

Tensile Tests

Tensile tests were carried out at 25°C in accordance with JIS K 6723, and the plasticizing effect was evaluated by measuring the elongation at break.

[0048]

Cold Resistance

The Crashberg softening temperature was measured in accordance with JIS K 6745.

[0049]

**Example 1**

Diisononyl hexahydrophthalate (5 parts by weight) was compounded with 100 parts by weight of polypropylene (homopolymer, trade name "PN-150", manufactured by the Tokuyama Soda Co.) and a pressed sheet was obtained. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0050]

**Example 2**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using di(n-butyl) hexahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0051]

**Example 3**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using ditridecyl hexahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 12 g/10 min.

[0052]

**Example 4**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using dioleyl hexahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 12 g/10 min.

[0053]

**Example 5**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using diisononyl 4-methylhexahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0054]



**Example 6**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using diisononyl tetrahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0055]

**Example 7**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using diundecyl tetrahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0056]

**Example 8**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using di-(2-ethylhexyl) tetrahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 12 g/10 min.

[0057]

**Example 9**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using diisononyl 4-methyltetrahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0058]

**Example 10**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but using diisononyl 3,6-endomethylenetetrahydrophthalate as the ester. The measured MFR of the sheet obtained was 13 g/10 min.

[0059]

**Comparative Example 1**

A sheet was prepared in the same way as in Example 1 but without using an ester. The measured MFR of the sheet obtained was 9 g/10 min.

[0060]

**Example 11**

Diisononyl hexahydrophthalate (referred to hereinafter as H-9) (25 parts by weight) was compounded with 100 parts by weight of polypropylene (block copolymer, trade name "PN-630", manufactured by the Tokuyama Soda Co.) and a pressed sheet was prepared, and then the properties of the sheet were measured. The results obtained are shown in Table 1.

[0061]

**Example 12**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that di(n-decyl) hexahydrophthalate (referred to hereinafter as H-10) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0062]

**Example 13**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that ditridecyl hexahydrophthalate (referred to hereinafter as H-13) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0063]

**Example 14**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that dioleyl hexahydrophthalate (referred to hereinafter as H-18) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0064]

**Example 15**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that diisononyl 4-methylhexahydrophthalate (referred to hereinafter as MH-9) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0065]

**Example 16**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that diisononyl tetrahydrophthalate (referred to hereinafter as T-9) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0066]

**Example 17**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that diundecyl tetrahydrophthalate (referred to hereinafter as T-11) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0067]

**Example 18**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that di-(2-hexyldecyl) tetrahydrophthalate (referred to hereinafter as T-16) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0068]

**Example 19**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that diisononyl 4-methyltetrahydrophthalate (referred to hereinafter as MT-9) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0069]

**Example 20**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that diisononyl 3,6-endomethylenetetrahydrophthalate (referred to hereinafter as NA-9) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0070]

**Comparative Example 2**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that liquid paraffin was used instead of the ester. The results are shown in Table 1.

[0071]

**Comparative Example 3**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that tridecyl stearate (referred to hereinafter as TDS) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0072]

**Comparative Example 4**

Sheet properties were measured in accordance with Example 11 except that di-(2-ethylhexyl) phthalate (referred to hereinafter as DOP) was used as the ester. The results are shown in Table 1.

[0073]

**Comparative Example 5**

A pressed sheet of polypropylene (block copolymer) in which no ester-based compound had been compounded was prepared and the sheet properties were measured in accordance with Example 11. The results are shown in Table 1.

**Table 1**

	Ester	Bleeding	Elongation (%)	Softening Temperature (°C)
Example 11	H-9	⊙	330	-42
Example 12	H-10	⊙	314	-46

Example 13	H-13	⊙	280	-40
Example 14	H-18	⊙	241	-40
Example 15	MH-9	⊙	323	-42
Example 16	T-9	⊙	326	-42
Example 17	T-11	⊙	302	-46
Example 18	T-16	⊙	257	-40
Example 19	MT-9	⊙	320	-42
Example 20	NA-9	⊙	315	-42
Comp.Ex.2	Liquid Paraffin	⊙	22	-35
Comp.Ex.3	TDS	○	31	-33
Comp.Ex.4	DOP	X	144	-38
Comp.Ex.5	-	-	75	1

[0074]

Effect of the Invention

It is possible to obtain polyolefin-based resin compositions which have excellent compatibility, plasticizing efficiency, cold resistance, impact resistance and flow properties, which are thermoplastic and can be molded easily using various molding methods, and which are useful as molding materials by compounding an ester-based compound in accordance with the invention.